

УДК 548.73: 539. 266

АППАРАТУРА В РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

В.Н.Стрекаловский, Б.Д.Антонов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
Vstrek@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 27 сентября 2002 г.

Приводится сравнение технических характеристик рентгеновских дифрактометров различных фирм России, США, Германии и Японии.

Стрекаловский Виктор Николаевич – зав. лабораторией физико-химических методов исследования состава вещества Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, старший научный сотрудник, кандидат технических наук.

Область научных интересов: фазовый анализ методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света сложных оксидных композиций, солевых глазов с участием координационных соединений.

Автор более 250 научных публикаций, монографии «Оксиды с примесной разупорядоченностью», 8 авторских свидетельств.

Антонов Борис Дмитриевич – старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: анализ структур многокомпонентных оксидов, сплавов, поверхностных слоев методом рентгеновской дифракции при комнатной и высоких температурах; строение расплавленных галогенидов щелочных элементов.

Автор более 100 научных публикаций и авторских свидетельств.

Современная рентгеновская дифрактометрия позволяет решать многие задачи фундаментальных и прикладных исследований в области физики твердого тела, рентгеновской кристаллографии, минералогии, цветной и черной металлургии, цементной и керамической промышленности, химии и фармакологии, машиностроения и материаловедения, радиоэлектроники, криминологии и археологии.

Определение фазового состава при создании новых современных материалов и технологий, выявление природы изоморфных замещений, анализ текстур в металлах и сплавах, исследование пластических деформаций, определение параметров тонкой структуры материалов (размеров кристаллитов и величины микронапряжений), термического расширения, ориентации кристаллов при изготовлении элементов электроники, идентификация драгоценных камней и другие направления исследований методом рентгеновской дифрактометрии заставляют внимательно следить за развитием аппаратуры и методическим обеспечением в этой области получения новых знаний.

В настоящем сообщении приводятся сведения о технических характеристиках и программном обеспечении ряда дифрактометров, предлагаемых на современном рынке научного оборудования фирмами «Буревестник», НПО Спектрон-ОПТЭЛ (Россия), A Thermo Electron Company (США), BRUKER (Германия) и RIGAKU (ЯПОНИЯ).

В состав рентгеновского дифрактометра (рис. 1) входят: высоковольтный источник питания рентгеновской трубки и рентгеновская трубка; гониометр; детектор рентгеновского излучения; защитное устройство; блок управления и

сбора данных; программный продукт по обработке результатов измерений и работе с базой данных или другими приложениями, а также дополнительные устройства.

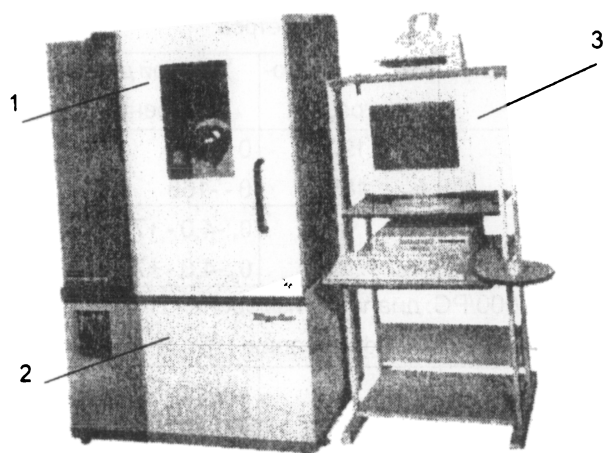


Рис. 1. Общий вид классического дифрактометра (на примере прибора MultiFlex):

- 1 – гониометрическое устройство;
- 2 – генератор высокого напряжения;
- 3 – устройство управления и обработки результатов

1. Характеристика рентгеновских трубок и их источников питания

В табл. 1 приведены некоторые рабочие харак-

теристики рентгеновских трубок. Недавно предложенный НПО Спектроскан-ОПТЭЛ оригинальный минидифрактометр использует маломощную (10 Вт) рентгеновскую трубку, не требующую охлаждения и безопасную в работе. В остальных дифрактометрах используются стеклянные или керамические трубки, позволяющие стабильно работать (0,01 %) при 20-60 кВ.

Для возбуждения рентгеновского излучения применяются генераторы мощностью от 2 до 18 кВт:

- ДРОН-6 (Буревестник) – ИРИС-М7 с максимальной мощностью 6 кВт;

- ARL X'TRA (СИИА) – управляемый компьютером высокочастотный полупроводниковый 60 кВ генератор с максимальной мощностью 4 кВт, обеспечивающий работу всех существующих трубок;

- MultiFlex (Япония) - мощностью 2 или 3 кВт;

- D/Max-2000/PC (Япония) – мощностью 2, 3 или 18 кВт;

- BRUKER - прибор ADVANCE 8 – мощностью 2,2 кВт;

- Спектроскан МД - мощностью не более 80 Вт.

Стабильность источников питания японских дифрактометров в зависимости от модификации составляет 0,01 - 0,03 %.

Таблица 1

Рабочие характеристики рентгеновских трубок

Дифрактометр и трубки	Напряжение, кВ	Анодный ток, мА	Материал анода	Размер фокусного пятна, мм
ДРОН-6	2 - 60	2 - 99		
2,5БСВ27			Cu	1,6 x 10,0
2,0БСВ27			Co	1,6 x 10,0
2.0БСВ28			Cu	1,0 x 10,0
2,1БСВ 29			Mo	0,4 x 8,0
ARL X'TRA	Стандартные европейские, совместимые со стеклянными и керамическими			
MultiFlex				
2 кВт	20-50	20-50	Cu	1,0 x 10
3 кВт	20-50	20-60	Cu	1,0 x 10
D/MAX				
18 кВт	20 – 60	10 – 300	Cu	0,5 x 10

В дифрактометрах, за исключением «Спектроскан», требуется охлаждение рентгеновских трубок проточной водой: как правило, при давлениях 0,3–0,5 МПа со скоростью 4 л/мин. В настоящее время существуют специализированные системы охлаждения, обеспечивающие автономную работу установок. Фирма A Termo Electron Comptau рекомендует использование фильтров

с микронными размерами пор для предварительной очистки водопроводной воды.

Во всех дифрактометрах предусмотрена надежная защита от радиационного облучения, которая обеспечивается электромагнитными заслонками с необходимыми блокировками. Мощность дозы рентгеновского излучения в ДРОН-6, измеренная в любом доступном для оператора месте при

закрытой защите, не превышает 0,08 мкР/с и 2,5 мкР/час или меньше вне прибора.

Для работы дифрактометров в целом требуется надежное заземление с сопротивлением менее 0,05 Ω .

2. Гониометры

Рентгеновский гониометр (рис. 2) является составной частью рентгеновского дифрактометра и служит для согласования взаимной ориентировки образца, падающего и дифрагированного пучка и детектора дифрагированного излучения.

Чаще всего используются горизонтальные гониометры, в которых плоскость образца устанавливается вертикально. В гониометрах MultiFlex и ARL X'TRA образец закрепляется горизонтально, что идеально отвечает условиям работы с рыхлыми и жидкими образцами.

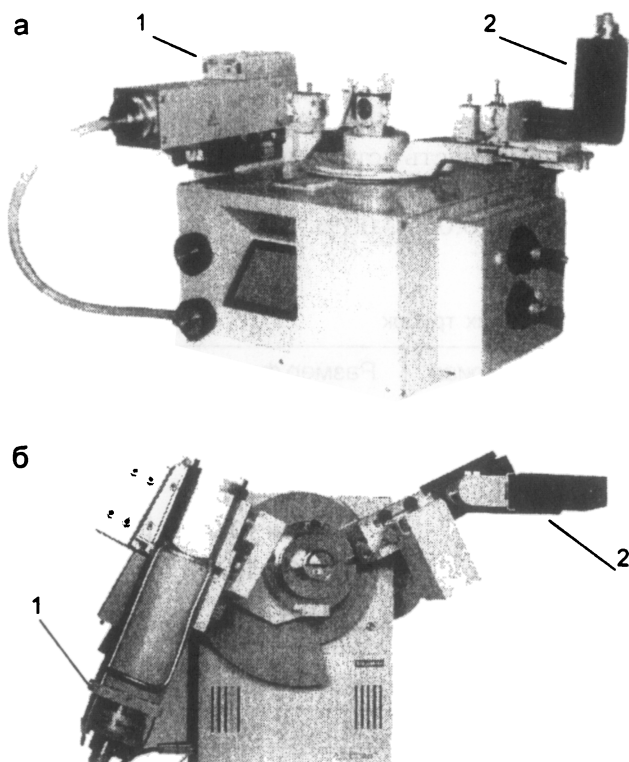


Рис. 2. Горизонтальный гониометр: а - модернизированный к ДРОН-6 и вертикальный; б - к MultiFlex; 1 - рентгеновская трубка; 2 - детектор дифрагированного излучения

Методы сканирования образца и детектора в настоящее время предполагают как независимое, так и совместное вращение их относительно осей θ и 2θ с помощью шаговых двигателей и инкрементных угловых датчиков (ДРОН-6) или путем использования встроенных сервомоторов замкнутого контура, гарантирующих точную и стабильную юстировку (ARL X'TRA).

Радиус гониометров различных модификаций и угловой диапазон измерений приведены в табл.2.

Таблица 2

Радиус гониометра и угловые диапазоны измерений дифрактометров

Тип гониометра	Радиус гониометра, мм	Угловой диапазон измерений, град.
ДРОН-6	192	0 - -100
	185	0 - -168
MultiFlex		θ_s : -4,0 - +79
		θ_d : -4,0 - +79
D/MAX-2000/PC: диапазон измерения 2θ изменяется в зависимости от конфигурации		
2-3 kVt		
2100/PC	185	-60 +158 [Ultima+]
2100V/PC	185	-10 +158 [θ_s : -1,5 +79]
Ultima+/PC	285	-60 +163 [θ_d : -30 +79]
18 kVt		
2500/PC	285	-60 +156
	185	-10 + 146
	185	-60 + 145
ARL X'TRA	180-270 (регулируемый)	начиная с 0,5

Примечание. θ_s – угол поворота образца, θ_d – угол поворота детектора.

В гониометрах используются различные рентгенооптические схемы. Так, например, в ДРОН-6 с модернизированным гониометром возможно как совместное, так и независимое вращение образца и детектора. Использование плоского монокроматора на первичном и дифрагированном пучках и монокроматора Иогансона позволяют настроить гониометр для работы по различным рентгенооптическим схемам и, в свою очередь, гибко адаптировать прибор для исследования веществ различного элементного состава.

Монокроматоры на дифрагированном пучке в гониометрах MultiFlex обеспечивают высокое разрешение и высокое отношение сигнал-шум.

Гибкая оптическая система осуществлена в гониометре D/Max2000/PC. Не требуется никакой перестройки при переходе от оптической схемы с фокусировкой по Брэггу-Брентано к оптической схеме с параллельными пучками. При смене фокусировок в этой оптической системе необходимо сменить только коллиматоры, не трогая щелей. В приборе используются щели переменной величины, что позволяет реализовать как режим работы с фиксированными щелями, так и режим с постоянной интенсивностью облучения. Набор

диафрагм позволяет изменить размер облучаемой области на образце. Монохроматор дифрактометра фирмы RIGAKU легок, компактен и настроен на часто используемые длины волн. Простым поворотом кристалла на 90° можно сменить изогнутую рабочую поверхность на плоскую без необходимости в какой-либо дополнительной юстировке.

В дифрактометре ARL X'TRA регулируемый (в диапазоне от 180 до 270 мм) радиус гониометра оптимизирует соотношение между интенсивностью и разрешением. Настраиваемые щели, контролируемые микрометром, и съемные двойные коллиматорные щели контролируют точно заданную ширину падающего и дифрагированного пучка. Рентгеновская оптика на этом приборе обеспечивает максимальное разрешение на малых углах. При использовании Cu K_α -излучения можно наблюдать пики, отстоящие друг от друга на 200 Å. 32-битовый процессор обеспечивает стандартное шаговое разрешение $\pm 0,00025^\circ$.

В недавно созданном мини-дифрактометре «Спектроскан-МД» использована оригинальная двухлучевая рентгенооптическая система, которая в сочетании с позиционно-чувствительным детектором полностью заменяет гониометрическое устройство классических дифрактометров. Исследования проводятся по схеме Дебая-Шеррера при фиксированных положениях источника излучения и детектора в монохроматическом излучении. Дифрактометр имеет диапазон регистрации от 16 до 120° по 2θ . Среднеквадратичное отклонение определения угловой координаты дифракционного пика не более $0,02^\circ$ по 2θ .

3. Детекторы дифрагированного излучения

В качестве детекторов используются сцинтилляционные, пропорциональные и полупроводниковые (в том числе позиционно-чувствительные) счетчики.

Сцинтилляционные счетчики с кристаллом NaJ использованы в дифрактометрах ДРОН-6, BRUKER, MultiFlex и D/Max-2000/PC. Максимальная скорость счета в ДРОН-6 составляет $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. В D/Max-2000/PC линейность счета достигает 700000 имп/с, поправка на потери в счете обеспечивается с использованием стандарта.

В дифрактометре ARL X'TRA использован эксклюзивный полупроводниковый детектор с холодильником Пелтье. Такой детектор лучше, чем графитовый монохроматор, фильтрует нежелательное излучение без потерь интенсивности, увеличивая скорость сбора информации. Исключительно низкий уровень внутренних шумов способствует увеличению чувствительности при

поиске низких содержаний фаз. Ключевые достоинства этой системы: высокая скорость регистрации при минимальных просчетах совпадений, удаление K_β и флуоресцентного излучения, отсутствие необходимости в фильтрах и монохроматорах, увеличение интенсивности пиков минимум в два раза, измерение в режимах K_α или K_β .

Позиционно-чувствительный детектор, позволяющий фиксировать одновременно интенсивность и координаты в протяженном угловом интервале, использован в минидифрактометре «Спектроскан МД».

4. Дополнительные принадлежности

Наряду с предложениями основного комплекта, фирмы готовы поставлять дополнительное оборудование (option), которое может понадобиться для проведения конкретных физико-химических исследований или улучшения параметров отдельных узлов дифрактометров.

Сюда относятся низко- и высокотемпературные приставки (BRUKER, RIGAKU), щели с компьютерным управлением, параболические зеркала, насадки параллельного пучка для анализа тонких пленок, полукруглый гониометр (ARL X'TRA), малоугловой гониометр (RIGAKU), различные держатели образцов (BRUKER), автоматический загрузчик образцов со встроенным механизмом вращения (RIGAKU), приставки с вращением или для неподвижных образцов («Буревестник»), позиционно-чувствительные детекторы (BRUKER) и т.д.

В связи с качеством водопроводных сетей и воды в России имеет смысл приобретать системы водяного охлаждения (RIGAKU).

5. Программное обеспечение

В пятидесятых годах прошлого века начали бурно развиваться методы рентгеноструктурного анализа с использованием ЭВМ в технике эксперимента и при обработке рентгеновской дифракционной информации.

Современный программный пакет должен быть полностью интегрирован в систему и обеспечивать быстрый и легкий доступ ко всем имеющимся аппаратным средствам, осуществляя плавный переход от сбора данных к анализу и составлению отчета. Осуществляется это с помощью ЭМВ, работающей в среде WINDOWS с оперативной памятью 64 Мб, с жестким диском 2-4 Гб (или больше), флоппи-дискетом и CD-ROM, цветным монитором и принтером.

В дифрактометре ARL X'TRA единый терминал управляет всеми аппаратными средствами и

аналитическими программами, включая принтеры и графопостроители. Благодаря новой встроенной системе контроля, все аппаратные настройки осуществляются через систему экранного меню.

В дифрактометре ДРОН-6 программа управления и сбора данных WINDOWS 95/NT обеспечивает:

- шаговую съемку дифракционного спектра в заданном угловом интервале и с заданным временем экспозиции методами θ , 2θ и $\theta/2\theta$ - сканирования;
- съемку с многократным сканированием различных угловых интервалов с последующим усреднением результатов;
- автоматическое построение кривой амплитудного распределения;
- контроль состояния основных узлов и механизмов дифрактометра;
- наглядное графическое представление информации.

Программы обработки результатов эксперимента (поставляемые как дополнительные) решают следующие задачи:

- предварительную обработку дифрактограмм;
 - введение угловой поправки по внутреннему или внешнему стандарту;
 - качественный фазовый анализ QUAL;
 - количественный фазовый анализ QUAN;
 - работу с базой данных CARDS;
 - уточнение параметров элементарной ячейки PARAM;
 - автоиндексирование IND;
 - построение теоретической дифрактограммы.
- Указанные программы относятся к комплексу PDVin.

В других дифрактометрах используются программы, позволяющие решать дополнительные задачи:

- профилирование пиков;
- обработку данных файлов – масштабирование, сложение и вычитание;
- количественный анализ с использованием калибровочных кривых или по методу Ритвелда;
- определение степени кристалличности;
- определение размера кристаллов по методам Шерера, Вильямсона-Нолла и Уоррена-Авербаха;

- анализ текстуры и остаточного напряжения.

Недавно фирма RIGAKU предложила программу построения полюсных фигур (PFS).

Можно сделать вывод, что современные дифрактометры по сравнению с предыдущими, позволяют получать данные, которые раньше решались целыми лабораториями. Поэтому неудивительно, что стоимость такого оборудования составляет сотни тысяч долларов США, за исключением дифрактометра «Спектроскан-МД», стоимость которого в несколько раз меньше (порядка 25 тысяч долларов США). Привлекательным в этом приборе является использование позиционно-чувствительного детектора, что ускоряет процесс получения дифрактограмм, обеспечивает безопасность в работе, отсутствие необходимости в проточной воде и малые габариты (настольный вариант прибора). Однако ограниченный диапазон измерения $16-120^\circ$ по 2θ и чувствительность $-0,02^\circ$ могут помешать проведению специальных исследований.

Более детальные сведения по техническим и другим вопросам для конкретных приборов можно получить по адресам:

ДРОН-6. Россия, НПО «Буревестник», 195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский проспект, 68. Телефоны: (812) 5287272, 5280441, факс: (812) 5286633, телемайн: 122768 АНОД, E-mail: bourevestnik@bourevestnik.spb.ru
<http://www.bourevestnik.spb.ru>

Спектроскан-МД. Россия, НПО «Спектрон ОП-ТЭЛ», 190031, Санкт-Петербург, ул. Гороховая, 49. Тел/факс: +7 (812) 310-3390, +7 (812) 325-8183
E-mail: to@spectron.ru, <http://www.spectron.ru>

MultiFlex. Tokyo Boeki LTD, Московское Представительство RIGAKU тел./факс 8(095)933-28-38, E-mail: -systems@tokio-boeki.ru, <http://www/tokio-boeki.ru>

D/MAX-2000/PC. Rigaku international corporation, 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokio 198-8666, Japan. Phono: 82-42-545-81889. Fax: 81-42-575-79-85, E-mail: rinttyo@rigaku.co.jp

ARL X'TRA. Московское Представительство: 103626, Б. Черкасский пер., 15, офис 305, тел.: (095)925-08-67, 927-07-12, факс: (095)925-08-67, (095)921-55-07, E-mail: info@arl.ru

* * * * *

THE EQUIPMENT FOR X-RAY DIFFRACTOMETRY
V.N.Strekalovsky, B.D.Antonov

The comparison of X-ray diffractometers technical characteristics different firm of Russia, USA, Germany and Japan are given.